

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

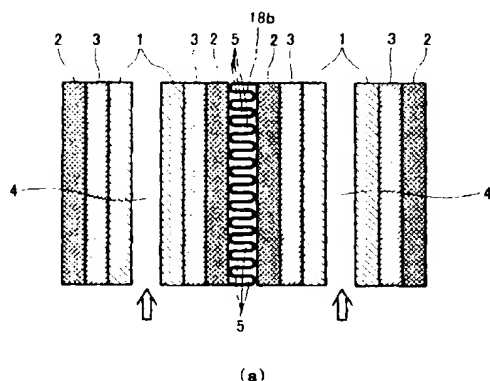
(10) 国際公開番号
WO 01/37988 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/72, 23/80, 23/745, 23/46, C01B 3/32, 3/38, H01M 8/06, C10G 11/02, C10K 1/32 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒650-8670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08234 (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 椎崎伸二 (SHIZAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒655-0885 兵庫県神戸市垂水区泉が丘3-1-1-548 Hyogo (JP). 永島郁男 (NAGASHIMA, Ikuo) [JP/JP]; 〒651-2103 兵庫県神戸市西区学園西町5-8-3 532-403 Hyogo (JP). 寺田誠二 (TERADA, Seiji) [JP/JP]; 〒651-2215 兵庫県神戸市西区北山台3-23-6 Hyogo (JP). 酒井規行 (SAKAI, Noriaki) [JP/JP]; 〒651-2215 兵庫県神戸市西区北山台3-23-6 Hyogo (JP).
- (22) 国際出願日: 2000年11月22日 (22.11.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/333918
1999年11月25日 (25.11.1999) JP

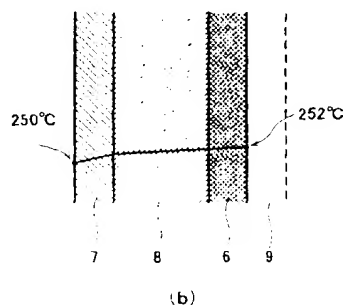
[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR EXOTHERMIC OR ENDOTHERMIC REACTION, CATALYST FOR WATER-GAS-SHIFT REACTION AND CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE, AND PLATE-FIN HEAT EXCHANGE TYPE REFORMER

(54) 発明の名称: 発熱または吸熱反応用触媒、水性ガスシフト反応用触媒及び一酸化炭素の選択酸化反応用触媒並びにそれらの触媒の製造方法及びそれらの触媒を用いたプレートフィン熱交換型改質器



(57) Abstract: A catalyst for an exothermic reaction such as burning or an endothermic reaction such as steam reforming and a method for preparing the catalyst; a catalyst for a water-gas-shift reaction or a selective oxidation of carbon monoxide and a method for preparing the catalyst; and a plate-fin heat exchange type reformer. A method for preparing a catalyst wherein a metal or a metal oxide having a catalytic activity is homogeneously carried in a high degree of dispersion, which comprises forming a porous oxide film on a metal substrate, immersing the resultant substrate in an aqueous solution of a metal compound being a weak electrolyte having a small degree of dissociation or in an organic solvent solution of a metal compound, and then firing the resulting product. A plate-fin heat exchange type reformer having a high electrothermic efficiency characterized in that a plurality of heat exchange elements



[続葉有]

WO 01/37988 A1



Noriyuki) [JP/JP]; 〒192-0916 東京都八王子市みなみ野5-8-6 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 角田嘉宏, 外(SUMIDA, Yoshihiro et al.); 〒650-0031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 有古特許事務所 Hyogo (JP).

添付公開書類:
国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

each of which has a catalyst for burning reaction on one face of a barrier plate and a catalyst for a steam reforming reaction, a catalyst for a water-gas-shift reaction and a catalyst for a selective oxidation of carbon monoxide on the other face thereof are laminated. The above catalysts are suitable for use in a hydrogen generator for a solid polymer type fuel cell, since it has a high activity at a relatively low temperature and is reduced in the by-production of carbon monoxide.

(57) 要約:

燃焼等の発熱反応又は水蒸気改質等の吸熱反応用触媒及びその製造方法、水性ガスシフト反応又は一酸化炭素の選択酸化反応用触媒及びその製造方法と、プレートフィン熱交換型改質器を提供する。

金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中か、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで焼成することにより、触媒作用を示す金属又は金属酸化物を分散度よく均一担持させた触媒を製造する。

隔壁の一方の面に燃焼反応用触媒を、他方の面に水蒸気改質反応用触媒、水性ガスシフト反応用触媒及び一酸化炭素の選択酸化反応用触媒を有する熱交換エレメントを複数積層して電熱効率の高いプレートフィン熱交換型改質器を得る。

本発明の触媒は比較的低温で触媒活性が高く、一酸化炭素の副生成が少ないので、固体高分子型燃料電池用水素発生器に適している。

明 細 書

発熱または吸熱反応用触媒、水性ガスシフト反応用触媒及び一酸化炭素の選択酸化反応用触媒並びにそれらの触媒の製造方法及びそれらの触媒を用いたプレートフィン熱交換型改質器

〔技術分野〕

本発明は、発熱または吸熱反応用触媒に関し、特に、従来の充填層に比べて熱交換性能に優れたプレートフィン熱交換型改質器で用いるに好適なメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒及びその製造方法と、その水蒸気改質用触媒による改質反応を促進するための燃焼反応用触媒及びその製造方法と、改質ガス中に含まれるCOガスを除去する反応を促進するための触媒及びその製造方法並びにそれらの触媒を用いたプレートフィン熱交換型改質器に関する。

〔背景技術〕

本発明は発熱または吸熱反応用触媒に関するものであるが、本発明が解決しようとする課題は従来技術との関係において、次の4つの課題に大別することができる。

すなわち、第一の課題は、水蒸気改質反応に代表される吸熱反応を促進する触媒及びその製造方法を提供すること、第二の課題は、水蒸気改質反応に代表される吸熱反応に必要な熱源を供給するための発熱反応を促進する触媒及びその製造方法を提供すること、第三の課題は、改質ガス中に含まれるCOガスは固体高分子型燃料電池の電極触媒の被毒物質となるので、そのCOガスを除去するための反応を促進する触媒及びその製造方法を提供すること、第四の課題は、それらの触媒を用いた伝熱

効率の高いプレートフィン熱交換型改質器を提供することにある。

以下、第一～第四の課題を従来技術との比較において、順次説明する。

5 1. 従来技術と第一の課題

一般的に化学反応には発熱反応が多いが、以下に示す水蒸気改質反応は吸熱反応であり、反応後に系のエンタルピーは増大する。水蒸気改質反応とは、メタノールまたは炭化水素などを水蒸気と接触させて分解することによって燃料ガス（水素）を得る反応であり、この水素は、例えば、後記する燃料電池の燃料として用いるなど、様々な産業上の用途がある。以下、従来の水蒸気改質技術について説明する。

金属の表面を触媒化した熱交換型メタノール改質器の触媒としては、例えば、特開平5-15778号公報に記載された発明のように、白金及び／又はパラジウムを、表面に多孔質アルミナ被膜を形成させた基材上に担持させたものが知られている。しかし、これらのⅧ族金属の触媒はメタノール改質の活性が低い
15 ため450℃程度の高温を必要とし、しかも、メタノールの分解反応による一酸化炭素の副生成が大きい。一酸化炭素は固体高分子型燃料電池では電極触媒の被毒物質であり、上記のⅧ族金属の触媒を用いて燃料電池用改質器とした場合、大規模な一酸化炭素変成器及び一酸化炭素除去器が必要となる。

アルミニウム、ステンレス鋼、銅などの酸化被膜上への触媒金属の担持方法としては、金属塩水溶液に金属表面を酸化させた基材を浸漬する方法がある。しかし、基材としてアルミニウムを使用した場合、多くの触媒金属は、アルミニウムよりイオン化傾向が小さく、通常、触媒担持に使用される硝酸塩、塩化物など多くの無機塩の水溶液では触媒金属が金属陽イオンとな
25

る。このため、この水溶液中にアルミニウムの基材を浸すと、被膜のひび割れ、切断面等のアルミニウムが露出した部分において、アルミニウムと触媒金属とのイオン交換が生じ、基材の表面に触媒成分の金属が析出して、凝集するため、触媒を分散
5 度よく均一に担持することができなかった。

このため、従来は、白金、パラジウム等の貴金属については、塩化白金酸等の金属が陰イオンとなる金属塩を使用したり、あるいはアンモニアを添加することによりパラジウム等のアンミン錯体を形成させることで、担持が行われてきた。しかし、銅、
10 ニッケル等の卑金属では、pHを大きくすると水酸化物の沈澱が生じてしまうため、これらの金属を担持することが困難であった。

上記のように、従来は、金属の表面を触媒化した熱交換型メタノール改質器の触媒として、基材に白金やパラジウムを担持
15 させたものが用いられているが、触媒活性、一酸化炭素等の副生成に問題がある。

また、アルミニウム等の酸化被膜上へ触媒金属を担持させる場合、硝酸塩、塩化物等の強電解質の水溶液にアルミニウム等の基材を浸すと、強電解質の水溶液では塩の解離度が大きいた
20 め、触媒成分の金属の析出、凝集が避けられない。

一方、メタノールの水蒸気改質用触媒としては、銅が触媒活性に優れており、メタノールの分解反応による一酸化炭素の副生成も少ないが、上記の触媒担持法では金属銅の析出や凝集が生じてしまい、銅を分散度よく均一に担持することができない。

25 第一の発明は上記の諸点に鑑みてなされたものであって、第一の発明が解決しようとする第一の課題は、水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒及びその製造方法であって、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅などの板、チュ

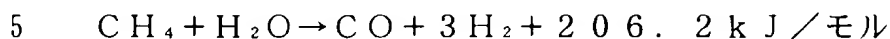
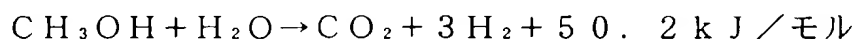
ーブ、フィン付きチューブ、波板、フィン付き板など様々な形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、そこに、触媒金属を担持するに際し、触媒金属を分散度よく均一に担持することができ、かつ、比較的低温で活性が高い吸熱反应用触媒及びその製造方法を提供することにある。

また、第一の課題は、メタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒及びその製造方法において、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅などの板、チューブ、フィン付きチューブ、波板、フィン付き板など様々な形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、そこに触媒活性等に優れた銅を担持するに際し、金属銅の析出や凝集が生じない触媒担持法を採用することにより、触媒金属である銅を分散度よく均一に担持することができ、かつ、比較的低温で活性が高く、しかも、固体高分子型燃料電池で電極触媒の被毒物質となる一酸化炭素の副生成を少なくすることができるメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒及びその製造方法を提供することにある。さらに、第一の課題は、上記の銅担持触媒に亜鉛、マンガ

ン、クロム、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、セリウム等の添加を行うことにより、さらに触媒活性を向上させることができ、一酸化炭素等の副生成も低減させることができるメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒及びその製造方法を提供することにある。そして、第一の課題は、酢酸銅水溶液を用いて銅触媒の担持を行う場合に、水溶液に弱酸を添加することにより、塩基性酢酸銅の沈殿が生じるのを抑制することができるメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒の製造方法を提供することにある。

2. 従来技術と第二の課題

メタノールまたは炭化水素の水蒸気改質反応は、次式に示すように、吸熱反応である。



従って、吸熱反応である水蒸気改質反応を促進するためには熱源が必要であり、第二の発明が解決しようとする第二の課題は、水蒸気改質反応に代表される吸熱反応に必要な熱源を供給するための発熱反応を促進する触媒及びその製造方法を提供することにある。

3. 従来技術と第三の課題

有害な排気ガスがなく、発電効率が高く、低騒音である燃料電池の中で、高出力密度（ $0.3 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上）で、長寿命で、低温作動（室温～ 100°C ）などの特徴を有している固体高分子型燃料電池は現在注目されており、日米欧各国で高性能のイオン交換膜の開発が進められている。メタノールまたは炭化水素の水蒸気改質反応により得られる水素の産業上の用途として、

15 係る固体高分子型燃料電池の燃料としての利用は有望である。

固体高分子型燃料電池は、電解質にプロトン（ H^+ ）導電性を有する $100 \mu\text{m}$ 程度のイオン交換膜を用い、この膜の両側に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の薄い多孔質白金触媒電極をつけた構造を有している。そして、一方の電極に水素または改質した水素リッチなガスを、他方の電極に酸素または空気を供給し、室温～ 100°C 前後で動作させるものである。ところが、一酸化炭素による白金触媒の被毒は、低温作動の固体高分子型燃料電池にとって大きな問題で、僅か 10 ppm 程度の一酸化炭素が電池特性を大きく低下させることがある。

25

そこで、第三の発明が解決しようとする第三の課題は、改質

ガス中に含まれる一酸化炭素を除去するために、水性ガスシフト反応および一酸化炭素を選択的に酸化させる反応を促進する触媒及びその製造方法を提供することにある。

4. 従来技術と第四の課題

- 5 上記したように、水蒸気改質反応は吸熱反応であるので、その反応を促進するために外部から熱源を供給する必要がある。触媒を用いる従来の反応装置の熱源としては、第11図(a)に示すように、バーナー41または燃焼炉で発生させた高温ガスの熱を、隔壁42を介して触媒層43に伝達する方式である
- 10 が、輻射あるいは対流による伝熱方式であるため、伝熱効率が低い。また、燃料ガスの組成変動による負荷変動に対しても十分に追従できないという問題がある。電池自動車や非常用電源の燃料電池用燃料を製造する設備として水蒸気改質器を適用する場合、これらの問題は大きな障害となる。
- 15 そこで、第四の発明が解決しようとする第四の課題は、伝熱効率の高いプレートフィン熱交換型改質器を提供することにある。

〔発明の開示〕

20 1. 第一の発明

- 第一の課題を解決するための第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付
- 25 きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させ

- てなることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、さらに、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、さらに、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。さらに、第一の発明のメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒は、上記吸熱反応用触媒において、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケ

ル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム及びセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物であることを特徴としている。

- 5 そして、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反应用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質
- 10 反応に代表される吸熱反应用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔
- 15 質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反应用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともい
- 20 ずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、
- 25 びフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、

- 金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。また、第一の発明の水蒸気改質反応に代表される吸熱反応用触媒の製造方法は、
- 5 アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基
- 10 材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。さらに、第一の発明のメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒の製造方法は、上記吸熱反応用触媒の製造方法において、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅又は銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、
- 15 マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム及びセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物であることを特徴としている。
- 20 そして、これらのメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒の製造方法において、塩の解離度が小さい弱電解質の水溶液として酢酸銅水溶液を用いる場合、酢酸銅水溶液中に表面に多孔質な酸化被膜を形成させた金属基材を浸漬して銅触媒を担持させる際に、塩基性酢酸銅の沈殿を抑制するために酢酸銅水
- 25 溶液に弱酸を添加するのが好ましい。

第一の発明の特有の効果については、後記する発明の実施の形態において詳細に説明するが、第一の発明のポイントについて説明すれば、下記の通りである。

(1) 触媒の担持方法として弱電解質の金属化合物の水溶液中に金属基材を浸漬する方法を用いる。

- まず、金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させるには、アルミニウムやアルミニウム合金の場合は陽極酸化法を採用し、
- 5 ステンレス鋼、銅などの場合は、高温で焼成する方法や酸化物を溶射する方法やゾルゲル法でコーティングする方法を採用し、上記以外の酸化被膜形成方法も採用できる。金属基材の形状としては、充填層に比べて伝熱性に優れた熱交換型メタノールまたは炭化水素改質器に使用できるよう、板、チューブ、フィン
- 10 付きチューブ、波板、フィン付き板など様々な形状のものが用いられる。金属基材を、酢酸、硫酸、クロム酸等の水溶液（例えば、15～25℃）中で、例えば、電流密度13～100A/m²にて4～24時間通電し陽極酸化を行う。これを焼成して、表面に多孔質な酸化被膜が形成された金属基材が得られる。
- 15 表面に多孔質な酸化被膜が形成された金属基材を、弱電解質の金属化合物である酢酸銅などの水溶液中に浸漬し、室温から1～5℃/分程度で昇温し、例えば、80℃にて1時間程度保持する。酢酸銅水溶液などの弱電解質の水溶液では、塩の解離度が小さいので、金属の析出や凝集は生じない。なお、酢酸銅
- 20 水溶液を用いる場合、約60℃以上になると、塩基性酢酸銅の沈殿が生じるので、酢酸などの弱酸を添加して沈殿を抑制する。

- 水溶液から取り出した金属基材を、例えば、300～400℃にて3時間程度焼成し、銅又は酸化銅を担持させた触媒が得られる。この触媒を水素等で還元することにより、銅担持触媒
- 25 が得られる。

この銅担持触媒は、比較的低温で活性が高く、しかも、メタノールの分解反応による一酸化炭素の副生成等が少なく、ほとんどメタノールの水蒸気改質反応が行われるため、水素と二酸

化炭素が多く生成する。

- 特に、水対メタノールのモル比が1～2.5の範囲、好ましくは1.25～2.0の範囲の水とメタノールの混合ガスを反応させる場合は、一酸化炭素やジメチルエーテル等の副生成を効果的に抑制することができる。

- また、上記の方法で、金属基材の多孔質な酸化被膜上に、触媒金属として銅（または酸化銅）とともに、亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、セリウムなどの金属または金属酸化物を担持させる場合は、例えば、酢酸銅と酢酸亜鉛などの混合水溶液に金属基材を浸漬したり、酢酸銅と酢酸亜鉛水溶液などに別々に金属基材を浸漬したりして、銅および亜鉛などが担持された触媒を製造する。

- 銅担持触媒に亜鉛等の添加を行うことにより、触媒活性がさらに向上し、一酸化炭素等の副生成も低減される。

（2）触媒の担持方法として金属化合物の有機溶媒溶液中に金属基材を浸漬する方法を用いる。

- まず、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅などの金属基材の表面に、多孔質な酸化被膜を形成させる。それら各金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させるには、上記したような方法を採用することができる。金属基材の形状としては、充填層に比べて伝熱性に優れた熱交換型メタノールまたは炭化水素改質器に使用できるよう、板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板など様々な形状のものが用いられる。

金属基材を、硝酸、硫酸、クロム酸等の水溶液（例えば、15～25℃）中で、例えば、電流密度13～100 A/m²に

て4～24時間通電し、陽極酸化を行う。これを焼成して、表面に多孔質な酸化被膜が形成された金属基材が得られる。

- 続いて、表面に多孔質な酸化被膜が形成された金属基材に水和処理を行って、酸化被膜の比表面積を増大させる。すなわち、
- 5 表面に多孔質な酸化被膜が形成された金属基材を、例えば、40～100℃の水中に1時間程度浸漬し、室温にて乾燥した後、300～600℃で3時間程度焼成する。これにより、例えば、酸化被膜がアルミナ被膜の場合、アルミナ水和物が生成するが、焼成により水和水が脱離した後に形成される孔は陽極酸化法に
- 10 より形成された孔の径に比べて格段に細かい微小径の細孔であり、多孔質で大表面積の酸化被膜が得られる。

- この微小細孔からなる多孔質な酸化被膜が形成された金属基材を、銅化合物（一例として、塩化物、酢酸塩等であるが、その種類は特に限定されない。）をアセトン、エタノール、メタ
- 15 ノール等の有機溶媒に溶解した溶液中に、例えば、5～96時間浸漬し、その後、300～500℃で3時間程度焼成して、銅または酸化銅を担持させた触媒を得る。この触媒を水素等で還元することにより、銅触媒が多数の微小細孔に均一に分散した、表面積が大きくて活性に優れた銅担持触媒が得られる。

- 20 上記のように、金属化合物を水ではなく有機溶媒に溶解させることにより、有機溶媒溶液中に金属基材を浸漬しても、金属の析出や凝集は生じない。

- 上記の方法で金属基材の多孔質な酸化被膜上に、触媒金属として銅（または酸化銅）とともに、亜鉛、クロム、マンガン、
- 25 ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、セリウムなどの金属または金属酸化物を担持させる場合は、例えば、銅化合物と亜鉛化合物な

どの混合有機溶媒溶液に金属基材を浸漬したり、銅化合物の有機溶媒溶液と亜鉛化合物の有機溶媒溶液などに別々に金属基材を浸漬したりして、銅および亜鉛などが担持された触媒を製造する。

5 2. 第二の発明

- 第二の課題を解決するための第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、
- 10 波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発
- 15 熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することによ
- 20 り、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の少なくともいずれかからなる板、
- 25 チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、さらに、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用

を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともい
5 ずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、さらに、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としてい
10 る。さらに、第二の発明の燃焼反応用触媒は、上記発熱反応用触媒において、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅又は銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、
15 イットリウム、セリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物であることを特徴としている。

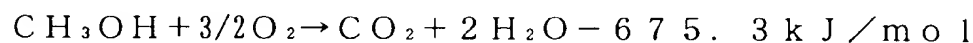
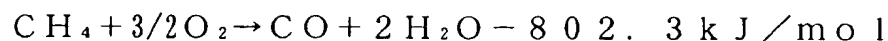
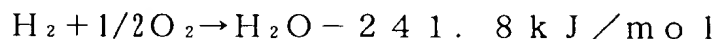
そして、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、
20 フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させる
25 ことを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付

- き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。また、第二の発明の燃焼反応に代表される発熱反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴としている。さらに、第二の発明の燃焼反応用触媒の製造方法は、上記発熱反応用触媒の製造方法において、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅又は銅の酸化物並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム、セリ

ウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物であることを特徴としている。

第二の発明によれば、例えば、次に示すような燃焼反応で反応熱を発生させ、この熱を吸熱反応（例えば、水蒸気改質反応）

5 の熱源として利用することができる。



3. 第三の発明

- 10 第三の課題を解決するための第三の発明の水性ガスシフト反応用触媒は、表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が
- 15 小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅又は銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、
- 20 ジルコニウム、イットリウム、セリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。また、第三の発明の水性ガスシフト反応用触媒は、上記特徴の水性ガスシフト反応用触媒において、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液に代えて、金属化合物の有
- 25 機溶媒溶液を用いることを特徴としている。

そして、第三の発明の水性ガスシフト反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付き

チューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に

5 触媒金属である銅又は銅の酸化物並びに亜鉛、クロム、マンガ
ン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジ
ウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、
チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少
なくともいずれかの金属又は金属酸化物を担持させることを特
10 徴としている。又、第三の発明の水性ガスシフト反応用触媒の
製造方法は、上記特徴の水性ガスシフト反応用触媒の製造方法
において、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液
に代えて金属化合物の有機溶媒溶液を用いることを特徴とする。

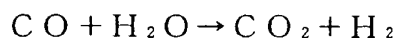
また、第三の発明の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒は、表

15 面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウ
ム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかから
なる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付
き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が小さい弱電
解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成すること
20 により、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅又
は銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガ、ニッケル、鉄、
コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、
マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、
イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属
25 または金属酸化物を担持させてなることを特徴としている。ま
た、第三の発明の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒は、上記特
徴の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒において、塩の解離度が
小さい弱電解質の金属化合物の水溶液に代えて、金属化合物の

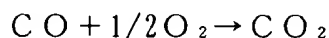
有機溶媒溶液を用いることを特徴としている、

- そして、第三の発明の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅又は銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウム及びセリウムの中の少なくともいずれかの金属又は金属酸化物を担持させることを特徴としている。又、第三の発明の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造方法は上記特徴の一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造方法において、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液に代えて金属化合物の有機溶媒溶液を用いることを特徴とする。

- 第三の発明によれば、次式に示す水性ガスシフト反応により一酸化炭素を除去し、水素を得ることができる。



また、次式に示すような一酸化炭素の選択酸化反応により改質ガス中の一酸化炭素を除去することができる。



25 4. 第四の発明

第四の課題を解決するための第四の発明のプレートフィン熱交換型改質器は、隔壁の一方の面に燃焼反応用第一プレート触媒を有し、その隔壁の他方の面にガス流れ方向に一致するよう

に水蒸気改質反応用触媒に引き続いて水性ガスシフト反応用触媒および一酸化炭素の選択酸化反応用触媒からなる第二プレート触媒を有する熱交換エレメントにおいて、第一プレート触媒と第一プレート触媒がガス流路を形成するフィンを介して対面し、第二プレート触媒と第二プレート触媒がガス流路を形成するフィンを介して対面するように熱交換エレメントを積層したことを特徴としている。

第四の発明によれば、第一プレート触媒と第一プレート触媒との間のガス流路の燃焼反応で発生した熱は、隔壁を通してスムーズに第二プレート触媒に伝達され、第二プレート触媒と第二プレート触媒との間のガス流路に導入された改質原料ガスは、上記反応熱を水蒸気改質反応の熱源として有効に利用して適正な温度で改質処理が施され、引き続いて、水性ガスシフト反応および一酸化炭素の選択酸化反応を施されて、実質的に一酸化炭素を含まない水素リッチな改質ガスを得ることができる。

また、後記する理由により、第一プレート触媒と第一プレート触媒の間および第二プレート触媒と第二プレート触媒との間にそれぞれガス流路を形成するために設けるフィンのピッチを、第一プレート触媒と第一プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス流路の合計断面積を小さくするように長くし、第二プレート触媒と第二プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス流路の合計断面積を大きくするように短くすることが好ましい。また、燃焼反応用触媒の担持量を水蒸気改質反応用触媒の担持量より少なくするのが好ましい。

さらに、貴金属系改質触媒を改質器の入口付近に配し、卑金属酸化物系改質触媒を改質器の出口側に配するのが好ましい。そして、貴金属系改質触媒から卑金属酸化物系改質触媒にかけてこれらの触媒の混合比率が徐々に変わるように傾斜配置をす

るのがさらに好ましい。

また、燃焼反応用ガスを、改質器の複数箇所から改質器に導入するのが好ましい。

本発明は上記のように構成されているので、次の効果を奏する。

1. 第一の発明によれば、以下のような顕著な効果がある。

(1) 金属銅の析出や凝集が生じることなく、良好な銅の担持が可能になったので、比較的低温で触媒活性が高く、しかも、メタノールの分解反応による一酸化炭素の副生成等がなく、メ
10 タノールまたは炭化水素の水蒸気改質反応を促進して水素と二酸化炭素を多く生成させることができるメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質用触媒が得られる。また、固体高分子型燃料電池用水素発生器として使用する場合、電極触媒の被毒物質となる一酸化炭素の副生成が少ないので、一酸化炭素変成器や一
15 酸化炭素除去器が小さくてすむ。

(2) 塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に金属基材を浸漬することにより、触媒成分の金属を析出、凝集させることなく分散度よく担持でき、均一な触媒が得られる。

(3) 金属化合物の有機溶媒溶液中に金属基材を浸漬すること
20 により、触媒成分の金属を析出、凝集させることなく分散度よく担持でき、均一な触媒が得られる。

(4) 銅担持触媒に亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、
25 イットリウム、セリウムなどを添加する場合は、さらに触媒活性を高めることができ、しかも、一酸化炭素、ジメチルエーテル等の副生成を低減させることができる。

(5) 酢酸銅水溶液を用いて銅触媒の担持を行う際に弱酸を添

加する場合は、触媒面（酸化層）の強度を落とすことなく、塩基性酢酸銅の沈殿を抑制することができる。その結果、触媒の洗浄が不要となり、また、銅水溶液を再利用することができる。

- （６）銅などは卑金属であり、貴金属である白金、パラジウム等よりもコストが安くなる。

（７）水和処理を施すことにより、微小径の細孔からなる多孔質の酸化被膜が金属基材に形成されるので、触媒金属の分散性が向上し、表面積が大きくて活性に優れた金属担持触媒が得られる。

- 10 ２．第二の発明によれば、以下のような顕著な効果がある。

バーナーによる燃焼では燃料組成の変動がある場合、安定燃焼が困難であるが、第二の発明によれば、触媒層を適切な熱源で昇温した後、触媒燃焼反応により、安定燃焼な困難なガスも燃焼することができ、その反応で発生した熱を他の反応、例えば、吸熱反応の熱源として利用することができる。

- 15 ３．第三の発明によれば、以下のような顕著な効果がある。

改質ガス中に含まれる一酸化炭素を、水性ガスシフト反応と一酸化炭素の選択酸化反応により除去できるので、高品位の（水素濃度の高い）改質ガスを得ることができる。

- 20 ４．第四の発明によれば、以下のような顕著な効果がある。

（１）反応器内に改質反応触媒を充填し、反応器外からバーナー等により加熱する従来の改質反応器は、対流または輻射による伝熱形態であり、熱の伝搬効率が低く、燃料ガスの組成に変動があると安定して燃焼することができないが、本発明によれば、燃焼反応触媒層を適切な熱源で昇温し、触媒反応により安定燃焼が困難なガスを燃焼し、その反応で発生した熱を隔壁を通して熱伝導による伝搬方式で改質反応側に伝えることができるので、伝熱効率がよい。そして、改質ガス中に含まれる一酸

化炭素はほぼ完全に除去されるので、高品位の改質ガスを得ることができる。

- (2) 第一プレート触媒と第一プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス流路の合計断面積を小さくするように長くし、第二プレート触媒と第二プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス流路の合計断面積を大きくするように短くすることで燃焼ガス量と共にフィン部の燃焼反応触媒の担持量を相対的に少なくし、速度の速い燃焼反応を抑制することができるので、燃焼反応と改質反応の熱収支をバランスさせることができる。全体としての燃焼反应用触媒の担持量を水蒸気改質反应用触媒の担持量より少なくすれば、燃焼反応の進行を抑制し、燃焼反応と改質反応の熱収支をバランスさせることができる。

- (3) 着火温度が低くて活性が高い貴金属系改質触媒を改質器の入口付近に配し、活性が低い卑金属酸化物系改質触媒を改質器の出口側に配すれば、改質器内の温度のばらつきを比較的小さくすることができる。そして、貴金属系改質触媒から卑金属酸化物系改質触媒にかけてこれらの触媒の混合比率が徐々に変わるように傾斜配置をすれば、改質器内の温度のばらつきを、より小さくすること可能である。

- (4) 燃焼反应用ガスを、改質器の複数箇所から改質器に導入すれば、反応の進行に対する燃焼ガス流量の変動による影響を受けにくくなる。

〔図面の簡単な説明〕

- 第1図は、第一の発明の実施例1および比較例1における有機溶媒金属塩溶液による触媒の調製法を示すフローチャートである。

第2図は、第一の発明の実施例2におけるメタノール改質用

触媒（銅触媒）の調製法を示すフローチャートである。

第 3 図は、第一の発明の実施例 2 における水対メタノールのモル比と触媒活性の関係を示すグラフである。

第 4 図は、第一の発明の実施例 3 における銅触媒への亜鉛の
5 添加による亜鉛担持量と触媒活性の関係を示すグラフである。

第 5 図は、第一の発明の実施例 4 における水和処理の有無による銅担持量と触媒活性の関係を示すグラフである。

第 6 図は、第二の発明の実施例および比較例における反応ガス流量と触媒活性の関係を示すグラフである。

10 第 7 図（a）は、第四の発明のプレートフィン熱交換型改質器を構成するプレート触媒の配置を説明するための断面図、第 7 図（b）は、そのプレート触媒のガス流れ方向に対して直交する方向の温度分布の一例を示す図である。

第 8 図（a）は、第四の発明のプレートフィン熱交換型改質
15 器の平面図であり、第 8 図（b）は、その側面図である。

第 9 図（a）は、第 8 図（a）の A-A 矢視断面の拡大図、第 9 図（b）は、第 8 図（a）の B-B 矢視断面の拡大図であり、第 9 図（c）（d）はフィンの配置の一例を示す図である。

第 10 図は、第四の発明のプレートフィン熱交換型改質器を
20 燃料電池発電装置のメタノール改質器として用いる場合の一例を示すフローチャートである。

第 11 図（a）は、従来の改質器の概略構成を示す図であり、第 11 図（b）は、その改質器のガス流れ方向に対して直交する方向の温度分布の一例を示す図である。

25

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は下記の実施の形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して

実施することが可能である。

1. 第一の発明の実施の形態

(実施例 1 および比較例 1 : アセトン溶液による触媒の調製)

第 1 図に示す手順でアセトン溶液による触媒の調製を行った。

- 5 すなわち、JIS規格A-1050、厚さ0.3mmで、25cm×12cmの大きさのアルミニウム板を20重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を4重量%濃度の蔞酸水溶液(20℃)で、電流密度25A/m²にて16
- 10 時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成し、5cm×10cmの大きさに切断した。この切断後のアルミニウム板を、80℃の水中に1時間浸漬し、室温にて乾燥した後、空气中で400℃にて3時間焼成した。この焼成後のアルミニウム板の外表面積当たり
- 15 のBET比表面積は約14000m²/m²、酸化層の厚さは約50μmであった。そして、上記切断後のアルミニウム板を、下記の表1に示す各種金属塩をアセトンに溶解し、濃度を0.002モル/リットルに調製した各溶液中に24時間浸漬し、空气中で400℃にて3時間焼成して触媒金属を担持させた。
- 20 アルミニウム板の表面に金属の析出、凝集は認められなかった。なお、金属塩として塩化第二銅(CuCl₂)を用いたものが本発明の実施例であり、他の金属塩を用いたものは比較例である。

- 次いで、これらの触媒を5mm角に切断した後、内径1cmの反
- 25 応管に24cm²充填し、前処理として、1250ml/minの還元ガス(10%水素と90%窒素の混合ガス)で上記触媒を還元した。還元温度は400℃、還元時間は2時間であった。そして、水とメタノールからなる混合ガスの水対メタノールのモ

ル比を 1 とし、混合ガス流量として 200 ml/min の混合ガスを上記反応管内に流したところ、表 1 に示すような生成ガス組成が得られた。なお、反応温度は 250℃ であった。触媒の切断は触媒の性能評価の都合により行われたものであり、実際に使用する場合の形状は特に限定されない。

表 1 のガス組成から分かるように、銅がメタノールの水蒸気改質用触媒として好適であり、メタノールの分解反応による一酸化炭素の副生成が極めて少なく、大部分がメタノールと水との反応による水素と二酸化炭素である。しかし、他のⅧ族の金属等は、一酸化炭素の副生成が多いか、または水素の比率が極めて低い。

【表 1】

金属塩	担持量 [g/m ²]	反応率 [%]	生成ガス組成[%]					
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	ジメチル エーテル	キ酸 メチル
RuCl ₃ ·nH ₂ O	2.2	4.06	66.09	0.59	29.24	0.053	3.01	1.01
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	4.4	6.94	67.93	7.64	21.53	1.29	0.92	0.68
CuCl ₂	3.0	1.29	69.13	17.04	2.42	0	6.75	4.67
AgNO ₃		0.91	26.54	14.37	0	0	41.47	17.62
HAuCl ₄ ·4H ₂ O		0.67	7.13	0	0	0	60.46	32.41
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		0.64	6.87	0	0	0	59.03	34.10
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		0.46	7.40	9.62	4.14	0	37.10	41.74
RhCl ₃ ·3H ₂ O		4.92	66.44	0.73	29.86	0.036	2.04	0.90
Pd(CH ₃ COO) ₂	4.0	12.3	67.47	0.45	31.21	0.078	0.49	0.30
Ni(NO ₃) ₂	2.7	3.14	61.60	0.71	26.39	0	6.38	5.91

なお、本明細書において、反応率とは、「生成ガス中のメタノール以外の炭素含有ガスのモル数」の「メタノールの供給モル数」に対する比率（％）を示す。

（実施例 2：酢酸銅水溶液による銅触媒の調製）

- 5 触媒の調製は図 2 に示す手順で行った。すなわち、JIS 規格 A-1050、厚さ 0.3 mm で、25 cm × 12 cm の大きさのアルミニウム板を 20 重量％濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30 重量％濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を 4 重量％濃度の酢酸水溶液（20℃）で、電流密度 25 A/m² にて 16 時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で 350℃ にて 1 時間焼成し、5 cm × 10 cm の大きさに切断した。この切断後のアルミニウム板を、弱電解質の銅化合物である酢酸銅（20℃における酢酸の pK_a = 4.56）の濃度 0.01 ~ 0.2 モル／リットルの水溶液中に浸漬して、室温から 1℃/min の速度で昇温し、80℃ にて 1 時間保持した後、取り出した。アルミニウム板の表面に金属銅の析出、凝集は観察されなかった。さらに、そのアルミニウム板を空气中で 400℃ にて 3 時間焼成し、酸化銅を担持させた触媒を得た。酢酸銅水溶液の濃度 20 が 0.01 モル／リットルでは、見かけの表面積あたりの銅担持量は 2.6 g/m² と少なかったが、0.1 モル／リットルでは、11 g/m²、0.2 モル／リットルでは、15 g/m² と活性に十分な量であった。

- 次いで、これらの触媒を 5 mm 角に切断した後、内径が 1 cm の
25 反応管に 24 cm² 充填し、前処理として、1250 ml/min の還元ガス（10％水素と 90％窒素の混合ガス）で上記触媒を還元した。還元時間は 2 時間とし、還元温度を表 2 に示すように変えた。そして、水とメタノールからなる混合ガスの水対メ

タノールのモル比を1とし、混合ガス流量として200 ml/minの混合ガスを上記反応管内に流したところ、表2に示すような生成ガス組成が得られた。なお、反応温度は250℃であった。表2から分かるように、銅担持量が同じであれば、還元温度を
5 高温（表2では、350℃以上）とする方が銅への還元反応が促進されて活性が高くなる（反応率が向上する）ことが分かった。

また、反応管に充填する触媒量を48 cm²とし、前処理として同上流量で同上組成の還元ガスにより、温度350℃で2時
10 間還元処理を行った。そして、水とメタノールからなる混合ガスの水対メタノールのモル比を1とし、混合ガス流量として100 ml/minの混合ガスを上記反応管内に流し、反応温度を表3に示すように変えて試験を行ったところ、表3に示すような生成ガス組成が得られた。表3から分かるように、反応温度を
15 比較的高温（表3では、300～350℃）とする方が活性が高くなる（反応率が向上する）ことが分かった。

なお、表2、表3において、DMEはジメチルエーテル、MFは蟻酸メチルである。

【表2】

酢酸銅濃度 [mol/L]	還元 温度 [℃]	反応 温度 [℃]	反応率 [%]	生成ガス組成[%]					
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	DME	MF
0.01	350	250	1.59	65.22	15.27	1.54	0	19.26	4.72
0.1	250	250	1.10	76.24	18.87	0	0	0.66	4.23
0.1	300	250	1.44	74.07	18.91	2.30	0	1.16	3.56
0.1	350	250	8.05	76.0	23.4	0.06	0	0.12	0.40
0.1	400	250	6.27	76.0	23.2	0.11	0	0.17	0.50
0.2	350	250	9.48	76.1	23.2	0.2	0	0.07	0.33

【表 3】

酢酸銅濃度 [mol/L]	還元 温度 [°C]	反応 温度 [°C]	反応率 [%]	生成ガス組成[%]					
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	DME	MF
0.1	350	225	9.54	76.1	23.5	0.05	0	0.12	0.25
0.1	350	250	29.6	75.0	24.4	0.11	0	0.37	0.08
0.1	350	300	79.9	73.3	24.3	0.47	0.01	2.0	0.01
0.1	350	350	96.5	72.9	23.4	1.46	0.02	2.3	0

また、水とメタノールからなる混合ガスの水対メタノールの
 10 モル比を変えて反応試験を行い、活性評価を行ったところ、第3
 図に示すような結果が得られた。なお、同上反応管内に充填し
 た触媒量は48cm²であり、還元条件（還元ガス流量と還元ガ
 ス組成）は上記のとおりであり、還元温度は350℃、還元時
 間は2時間、水とメタノールからなる混合ガスの流量は100
 15 ml/min、反応温度は300℃であった。このときの生成ガス
 中の水素の割合は表4に示す通りである。

第3図および表4から分かるように、水対メタノールのモル
 比が1～2の範囲（特に、1.25～2の範囲）では、触媒活
 性が良好であり、副生成物である一酸化炭素（CO）やジメチ
 20 ルエーテル（DME）の生成は少なく、ほとんどがメタノール
 と水との反応による水素と二酸化炭素であった。

第3図において、選択率とは、「二酸化炭素のモル数」の「
 生成ガス中のメタノール以外のモル数」に対する比率もしくは、
 「ジメチルエーテルのモル数」の「生成ガス中のメタノール以
 25 外のモル数」に対する比率または「一酸化炭素のモル数」の「
 生成ガス中のメタノール以外のモル数」に対する比率を示す。

【表 4】

H ₂ O/メタノール モル比	生成ガス中のH ₂ の割合 [%]
1	74.3
1.25	74.3
1.5	74.5
2	75.2

(実施例 3 : 亜鉛の添加)

- 10 酢酸銅の濃度が 0.1 モル／リットルで、酢酸亜鉛の濃度が 0.01～0.05 モル／リットルの範囲の混合水溶液に陽極酸化したアルミニウム板を浸漬することにより、銅および亜鉛が担持された触媒を調製した。酢酸銅の水溶液を、酢酸銅と酢酸亜鉛の混合水溶液に代えた以外の触媒の調製手順は実施例 2
- 15 と同じである。銅の担持量は、見かけの表面積当たりで、約 10 g/m² であった。

次いで、得られた触媒を 5 mm 角に切断した後、内径 1 cm の反応管に 24 cm² 充填し、前処理として、1250 ml/min の還元ガス（10% 水素と 90% 窒素の混合ガス）で上記触媒を還元した。還元温度は 350℃、還元時間は 2 時間であった。そして、水とメタノールからなる混合ガスの水対メタノールのモル比を 1 とし、混合ガス流量として 200 ml/min の混合ガスを上記反応管内に流し、反応温度 250℃にて反応試験を行ったところ、第 4 図に示すような結果が得られた。また、このとき

25 の生成ガス中の水素の割合は表 5 に示す通りであった。

第 4 図から分かるように、銅触媒に亜鉛を添加することにより反応率がさらに向上し、副生成物である一酸化炭素（CO）、ジメチルエーテル（DME）が減少した。

【表 5】

Zn担持量 [g/m ²]	生成ガス中のH ₂ の割合 [%]
0	76.0
0.33	75.1
0.74	76.2
1.6	75.1

(実施例 4 : 弱酸の添加による塩基性酢酸銅の沈殿抑制)

酢酸銅水溶液を加熱すると、約 60℃ 以上では、塩基性酢酸銅の沈殿が生成し、アルミニウム基板表面に堆積するため、触媒の洗浄が必要である。また、銅水溶液の再利用ができなくなる。これを抑制するため、硝酸、酢酸を添加して沈殿の抑制効果を調べた。

以下に示す手順で触媒の調製を行った。すなわち、JIS規格 A-1050、厚さ 0.3mm で、25cm×12cm の大きさのアルミニウム板を 20 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30 重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を 4 重量%濃度の酢酸水溶液（20℃）で、電流密度 25 A/m² にて 16 時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で 350℃ にて 1 時間焼成し、5cm×10cm の大きさに切断した。この切断後のアルミニウム板を、濃度 0.01～0.2 モル/リットルの酢酸銅水溶液 700ml に硝酸あるいは酢酸を表 6 に示す量だけ添加した水溶液中に浸漬し、室温から 1℃/min の速度で昇温し、80℃ にて 1 時間保った後に取り出した。切断したアルミニウム板を取り出した後の水溶液の観察結果は、表 6 に示す通りである。表 6 から分かるように、強酸である硝酸を所定量以上添加した場合は、塩基性酢酸銅の沈殿が抑制されるが、

触媒面（酸化層）の強度が落ち、表面が粉化して触媒がこぼれやすくなるのに対して、弱酸である酢酸を所定量以上添加した場合は、触媒面（酸化層）の強度が落ちることなく、塩基性酢酸銅の沈殿を抑制することができた。

5 【表 6】

酸	添加量[g]	沈殿
硝酸	1	生じる
硝酸	2	生じる
硝酸	3	生じないが、酸化層の強度が落ちる
硝酸	4.3	生じないが、表面が粉化し、触媒がこぼれやすくなる
酢酸	1	生じる
酢酸	2	生じない、強度も落ちない
酢酸	3	生じない、強度も落ちない

（実施例 5：水和処理）

以下に示す手順で触媒の調製を行った。すなわち、JIS規格A-1050、厚さ0.3mmで、25cm×12cmの大きさの
 15 アルミニウム板を20重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を4重量%濃度の酢酸水溶液（20℃）で、電流密度25A/m²にて16時間通電し、陽極酸化を行った。このときアルミニウム板の表面に形成される細孔
 20 の直径は平均して約50nm（10⁻⁹m）であった。さらに、このアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成した後、5cm×11cmの大きさに切断した。この切断後のアルミニウム板を、700mlの蒸留水に浸漬し、室温から1℃/minの速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。その結
 25 果、アルミナが水和し、細孔は閉塞傾向を示した。そして、そのアルミニウム板を空气中で乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成すると、水和水が脱離し、細孔の直径は平均して約4nm程度の微小なものとなり、大きく表面積が増加した。

すなわち、水和処理をすることによって細孔の直径は約 50 nm から約 4 nm へと激減することが分かる。

次いで、この水和したアルミニウム板を、濃度 0.01 ~ 0.2 モル／リットルの酢酸銅水溶液 700 ml に浸漬し、室温から 5 1℃/min の速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、室温にて乾燥させた後、空气中で400℃で3時間焼成することにより、メタノール改質用触媒を得た。

水和処理を行わない多孔質の金属基材を金属塩の水溶液に浸漬する場合は、直径 50 nm の細孔内に金属塩水溶液が滲入するため、金属粒子が大きく成長しやすくなる。一方、水和処理した多孔質の金属基材の細孔径は 4 nm と極く微小であるため、金属塩の水溶液に浸漬しても、金属塩水溶液の滲入量が少なく、金属粒子が大きく成長することはない。このように、水和処理をした金属基材では多数の微小細孔にわたって触媒金属が均一に分散するとともに表面積が大きくなるので、後記する第5図に示すように、活性に優れた金属担持触媒が得られるのである。

また、水和処理を行う以外は、同上方法によりメタノール改質用触媒を得た。

次いで、これらの触媒を 5 mm 角に切断した後、内径 1 cm の反応管に 24 cm² 充填し、前処理として、1250 ml/min の還元ガス（10% 水素と 90% 窒素の混合ガス）で上記触媒を還元した。還元温度は 400℃、還元時間は 2 時間であった。そして、水とメタノールからなる混合ガスの水対メタノールのモル比を 1 とし、触媒表面積の混合ガス流量に対する比率が 2 m⁻¹ 25 hr である混合ガスを上記反応管内に流し、メタノール改質反応の活性を調査したところ、第5図に示すような結果が得られた。なお、反応温度は 250℃であった。

第5図から分かるように、水和処理をすることによって、反

応率が2倍以上になる（活性が向上する）。また、水和処理をした方がCO₂選択率が高く、水素と二酸化炭素以外の副生成物の量が少なくなる。

2. 第二の発明の実施の形態

5 (実施例)

JIS規格A-1050、厚さ0.3mmで、25cm×12cmの大きさのアルミニウム板を20重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を4重量%濃度の稀酸水
10 溶液（20℃）で、電流密度25A/m²にて16時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成した後、5cm×11cmの大きさに切断した。

この切断後のアルミニウム板を、700mlの蒸留水に浸漬し、
15 室温から1℃/minの速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、空气中で乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成することにより水和処理を行った。

次いで、このアルミニウム板を、濃度0.1モル/リットルの酢酸銅水溶液700mlに浸漬し、室温から1℃/minの速度
20 で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、室温にて乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成することにより、燃焼反応用銅系触媒を得た。

(比較例)

比較例として、白金系触媒を次のようにして得た。すなわち、
25 白金含有水溶液を以下のようにして調製した。塩化白金酸（H₂PtCl₆・6H₂O）水溶液を、白金あたり濃度0.2モル/リットルにしたものにアンモニア水を加えてpH11.4に調製することによって、白金含有水溶液を得た。

同上工程で陽極酸化させたアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成した後、5cm×10cmの大きさに切断した。

次いで、このアルミニウム板を、上記白金含有水溶液700mlに浸漬し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、室温にて1日間乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成し、白金系触媒を得た。

次いで、実施例の銅系触媒と比較例の白金系触媒を5mm角に切断した後、内径10mmのステンレス鋼製反応管に10枚充填し、水素対酸素の流量比を1とし、水素濃度が1.5%あるいは3.8%である水素含有空気の流量を変化させ、水素の反応率を測定した。その結果を第6図に示す。なお、反応温度は300℃であり、水素の反応率とは、供給した水素に対する反応した水素の比率(%)をいう。第6図を見れば、銅系触媒の反応率は白金系触媒には劣るものの、燃焼反応用触媒として用いるに十分な反応率を示している。

3. 第三の発明の実施の形態

(水性ガスシフト反応触媒の製造例)

JIS規格A-1050、厚さ0.3mmで、25cm×12cmの大きさのアルミニウム板を20重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を4重量%濃度の蔞酸水溶液(20℃)で、電流密度25A/m²にて16時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成した後、5cm×11cmの大きさに切断した。

この切断後のアルミニウム板を、700mlの蒸留水に浸漬し、室温から1℃/minの速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、空气中で乾燥させた後、空气中で

400℃にて3時間焼成した。

- 次いで、このアルミニウム板を、濃度0.001モル／リットルの酢酸鉄水溶液700mlに浸漬し、室温から1℃/minの速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、室温にて乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成することにより、水性ガスシフト反応用鉄系触媒を得た。

(一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造例)

- JIS規格A-1050、厚さ0.3mmで、25cm×12cmの大きさのアルミニウム板を20重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、続いて、30重量%濃度の硝酸中に浸漬し、前処理を行った。このアルミニウム板を4重量%濃度の蔞酸水溶液(20℃)で、電流密度25A/m²にて16時間通電し、陽極酸化を行った。さらに、このアルミニウム板を空气中で350℃にて1時間焼成した後、5cm×11cmの大きさに切断した。

この切断後のアルミニウム板を、700mlの蒸留水に浸漬し、室温から1℃/minの速度で昇温し、80℃にて1時間保持した後に取り出した。そして、空气中で乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成した。

- 次いで、このアルミニウム板を、濃度0.002モル／リットルの塩化ルテニウムをアセトンに溶解した溶液300mlに浸漬し、室温で24時間保持した後に取り出した。そして、室温にて乾燥させた後、空气中で400℃にて3時間焼成することにより、一酸化炭素の選択酸化反応用ルテニウム系触媒を得た。

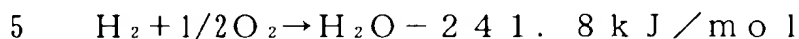
4. 第四の発明の実施の形態

第7図(a)は、第四の発明に係るプレートフィン熱交換型改質器に用いるプレート触媒の配置を説明するための断面図であり、1は水蒸気改質用プレート触媒、2は燃焼反応用プレー

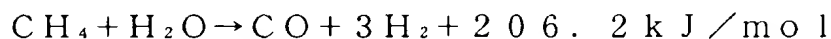
- ト触媒、3は金属製の隔壁を示す。隔壁3は、伝熱特性に優れたものが好ましく、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、銅などを用いることができる。このように、金属製の隔壁の両面に異なる触媒を担持させるには、上記した実施例の
- 5 触媒調製方法において、表面に多孔質な酸化被膜を形成させた金属基材たる隔壁を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液または金属化合物の有機溶媒溶液に浸漬する際に、一方の面にシール材（例えば、テフロンシート）を貼着するか、または、改質器に組み込んだ後、水蒸気改質用プレート触媒と
- 10 水蒸気改質用プレート触媒とで形成される流路と、燃焼反応用プレート触媒と燃焼反応用プレート触媒とで形成される流路に、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液または金属化合物の有機溶媒溶液を循環させ、次いで、それらのプレート触媒を焼成する方法により行うことができる。
- 15 4は、水蒸気改質用原料ガス（例えば、メタンガス）と水蒸気の流路、5は水素リッチなガス（例えば、燃料電池からの余剰ガスで、 H_2 : 46%、 CO_2 : 50%、 CO : 4%の組成）と空気の流路であり、18bはガス流路を形成するためのフィンである。水蒸気改質反応用プレート触媒と燃焼反応用プレート触媒を有する隔壁に引き続いて水性ガスシフト反応用プレート触媒を片面に有し且つもう一方の片面に燃焼反応用プレート触媒を片面に有する隔壁と、一酸化炭素の選択酸化反応用プレート触媒を片面に有し且つもう一方の片面に燃焼反応用プレート触媒を有する隔壁がガスの流れる方向（第7図（a）の矢視
- 20 方向）に設置されている。なお、水性ガスシフト反応と一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であり、水性ガスシフト反応用プレート触媒と一酸化炭素の選択酸化反応用プレート触媒が設置される部分には、必ずしも燃焼反応用触媒のプレートは必要では

ない。

上記構成のプレート触媒方式の改質器によれば、流路5を経て導入されるガスを適当な熱源で昇温することにより、次の燃焼反応が起こる。

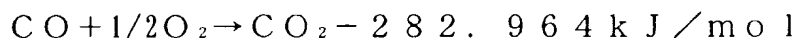


一方、流路4から導入されたガスにより、次の水蒸気改質反応（吸熱反応）が起こる。



吸熱反応である水蒸気改質に必要な熱源としては、上記燃焼

- 10 反応で発生した熱が隔壁3を通して水蒸気改質反応用プレート触媒1に供給され、スムーズに水蒸気改質が行われる。さらに、水蒸気改質反応で発生した一酸化炭素は、次式に示す水性ガスシフト反応と酸化反応で除去されるので、水素と二酸化炭素と水蒸気以外の成分をほとんど含まない高品位の改質ガスを得る
- 15 ことができる。



- 第7図(b)はプレート触媒の温度分布の一例を示し、メタノールの改質反応を250℃で行う場合、燃焼反応用プレート
- 20 触媒(0.2mm厚の白金触媒)6の表面温度は252℃であり、水蒸気改質用プレート触媒(0.2mm厚の銅-亜鉛触媒)7の表面温度250℃との温度差は極く僅かであり、極めて高い伝熱効率を示すが、第11図(a)に示す従来のバーナーによる加熱方式では、加熱源の温度と触媒層との温度差が非常に大き
- 25 く、極めて伝熱効率が悪い。というのは、発熱反応(燃焼反応)で発生した熱はバーナーによる高温ガス炎の熱に比べて金属側への伝熱抵抗が非常に小さく、第7図(b)に示すように、燃焼反応用プレート触媒6から隔壁(0.5mm厚のステンレス鋼)

8 を経て水蒸気改質反応用プレート触媒 7 にわたる温度勾配が生じにくいのである。ところが、バーナーによる高温ガス炎の熱は金属側への伝熱抵抗が非常に大きいので、改質反応を 250℃で行う場合、第 11 図 (b) に示すように、ガス側の温度を 950℃にしなければならないのである。第 11 図 (b) において、9 はガス側伝熱境膜を示す。

第 8 図 (a) は、第 7 図 (a) に示すようなプレート触媒を備えたプレートフィン熱交換型改質器の一例を示す平面図であり、第 8 図 (b) はその側面図である。10 は、水蒸気改質用原料ガスと水蒸気の入口、11 は改質ガスの出口を示し、12 は水素リッチなガスと空気の入口、13 は燃焼排ガスの出口を示す。このように、改質ガスと燃焼反応ガスの流れる方向は直交しているので、第 8 図 (a) を断面 A-A で切断すれば、第 9 図 (a) のようになり、第 8 図 (a) を断面 B-B で切断すれば、第 9 図 (b) のようになる。第 9 図 (a) において、14 は水蒸気改質用原料ガスと水蒸気の流路であり、これらの改質ガスの流れる方向には燃焼反応ガスは流れない。15 は、下から水蒸気改質反応用プレート触媒、隔壁および燃焼反応用プレート触媒からなるプレート触媒であり、16 は下から燃焼反応用プレート触媒、隔壁および水蒸気改質反応用プレート触媒からなるプレート触媒である。第 9 図 (b) において、17 は水素リッチなガスと空気の流路であり、これらの燃焼反応ガスの流れる方向には改質ガスは流れない。すなわち、第 9 図 (a) に示すように、燃焼反応用プレート触媒同士をガス流路を形成するフィン 18a を介して対面させ、水蒸気改質反応用プレート触媒同士をガス流路を形成するフィン 18b を介して対面させ、燃焼反応用プレート触媒が対面する部分のフィン 18a により形成される流路 17 には燃焼反応ガスを流し、水蒸気改質

反応用プレート触媒が対面する部分のフィン 18 b により形成される流路 14 には改質ガスを流すようにして、改質反応が行われる部分と燃焼反応が行われる部分を交互に配置することにより、効率的な熱交換が行われるのである。

- 5 第 10 図は、本発明のプレートフィン熱交換型改質器を燃料電池の燃料供給用の改質器として用いる場合の一例を示すフローシートである。第 10 図において、19 は純水タンク、20 はメタノールタンク、21 は蒸発器、22 は水蒸気改質器、23 は水性ガスシフト反応器、24 は一酸化炭素酸化器、25 は
10 燃焼器、26 は燃料電池である。なお、水蒸気改質器 22、水性ガスシフト反応器 23、一酸化炭素酸化器 24 と燃焼器 25 はわかりやすくするために分解して配置した構成としているが、実際の構成は第 7 図～第 9 図に示す通りである。燃料電池 26 は、酸素極 27、水素極（燃料極）28、冷却器 29 より構成
15 されている。なお、酸素極と水素極の間には、電解液が貯留されているが、第 10 図では省略されている。

- 以上のように構成される燃料電池発電システムにおいて、純水タンク 19 から供給される純水とメタノールタンク 20 から供給されるメタノールは蒸発器 21 において蒸発してガスとなり、水蒸気改質器 22 へ導入される。一方、燃焼器 25 においては、水素極 28 から経路 30 を経て放出される水素と経路 31 を経て供給される空気とを反応させて燃焼熱を発生させる。この反応熱は蒸発器 21 へ供給されて蒸発用熱源として利用されるとともに後記する水蒸気改質反応の熱源としても利用される。すなわち、改質器 22 において、メタノールの水蒸気改質が行われるが、この改質反応は吸熱反応であるため、この熱源として上記の燃焼熱を利用して、メタノールの水蒸気改質は、
25 次式に示すように進行する。



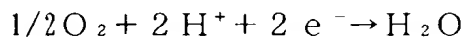
従って、理論上は改質ガス中に一酸化炭素は含まれることはない。しかし、実際には、メタノールの分解等により1～2％程度の一酸化炭素が改質ガス中に含まれるのが一般的である。

- 5 ところが、この一酸化炭素は燃料電池の電極触媒（白金）の被毒物質であり、しかも、上記したように、微量な一酸化炭素であっても電極の特性を大きく低下させるので、改質ガス中からほぼ完全に一酸化炭素を除去する必要がある。そこで、改質器
22において水蒸気改質されたガスは、水性ガスシフト反応器
10 23と一酸化炭素酸化器24を通過することにより、ほぼ完全に一酸化炭素を除去される（CO濃度＝10ppm以下）。

- そして、この水素リッチなガス（ H_2 ＝約75％、 CO_2 ＝約25％）は、経路32を経て水素極28に供給され、また、経路33を経て酸素極27に空気が供給される。そして、水素極
15 28では次の反応が行われる。



また、酸素極27では次の反応が行われる。



- そして、このとき、外部には約1.2Vの起電力が常温で取
20 り出せる。この電池では、両電極にそれぞれ水素源および酸素源を供給してやる限り、発電を継続することができる。

- ところで、本発明のプレートフィン熱交換型改質器は、改質反応が行われる部分と燃焼反応が行われる部分を交互に配置することを特徴とし、それゆえに、熱交換効率が優れているとい
25 う特長を有しているが、以下のような構成を採用すれば、触媒が損傷することなく、適正に速度を制御して反応を進行させることができるという効果をさらに享受できる。

（1）燃焼反応の速度は改質反応の速度より大きいので、両反

応の熱収支をバランスさせる必要がある。そこで、ガス流路を形成するためのフィンのピッチを、第9図(b)に示す燃焼反応用ガスの流路を形成するためのフィン18aのピッチ P_2 をガス流路17の合計断面積を小さくするように長くし、相対的に第9図(a)に示す改質ガスの流路を形成するためのフィン18bのピッチ P_1 をガス流路14の合計断面積を大きくするように短くすれば、燃焼ガス量を改質ガス量に比べて相対的に少なくするとともに、フィン部に担持される触媒の担持量についても、燃焼反応用触媒の担持量を改質反応用触媒の担持量より少なくすることができるので、燃焼反応で発生する総熱量を低く抑え、両反応の熱収支のバランスをとることが可能になる。両プレート触媒におけるフィンのピッチの差は、反応速度に応じて設定することにより、最適ピッチを求めることができる。

また、全体としての燃焼反応用触媒の担持量を改質反応用触媒の担持量より相対的に少なくすることでも、上記熱収支のバランスをとることが可能である。

(2) 改質反応の速度は装置の入口付近で大きく、出口に向かって反応速度が小さくなっており、反応の次数が異なると、反応率の分布が装置の位置によって異なるため、改質器全体として熱収支をバランスさせても、局所的に温度のばらつきが生じることがある。そこで、着火温度が低くて活性が高い貴金属系改質触媒を改質器の入口付近に配し、着火温度が高くて活性が低いコストが安い卑金属酸化物系改質触媒を改質器の出口側に配することで、改質器内の温度のばらつきを小さくするとともに経済的な設備を実現できる。というのは、Pt、Pd等の貴金属系の改質触媒は着火温度が低くて活性が高いが、高価であるという欠点がある。一方、NiO、Co₂O₃、CuO等の卑金属酸化物系の改質触媒は、着火温度が高くて活性も低いが、

安価であるという利点がある。その位置において必要十分な活性を確保できれば、低価格の触媒を採用することにより経済的な設備を実現することができるので好ましい。そこで、すぐに着火する必要がある改質器の入口付近には、着火温度が低くて

5 活性が高い貴金属系改質触媒を配し、すでに相当の温度に達している改質器の出口側には着火温度の高い卑金属酸化物系改質触媒を配するという方法を採用することにより、それぞれの触媒の特性を生かして改質器内の反応速度を調整して温度のばらつきを小さくするとともに経済的な設備を実現することができる

10 るのである。

さらに、貴金属系改質触媒から卑金属酸化物系改質触媒にかけてこれら触媒の混合比率が徐々に変わるように傾斜配置をすれば、改質器内の温度のばらつきを極小にすることが可能になる。傾斜配置とは、改質器の入口に貴金属系改質触媒のみを配

15 し、次いで、貴金属系改質触媒が90%で卑金属酸化物系改質触媒が10%の触媒を配し、以下、貴金属系改質触媒が80%で卑金属酸化物系改質触媒が20%の触媒、貴金属系改質触媒が70%で卑金属酸化物系改質触媒が30%の触媒となるように、徐々に貴金属系改質触媒の比率を低下させて逆に卑金属酸

20 化物系改質触媒の比率を増加させた触媒を配し、改質器の出口側に卑金属酸化物系改質触媒のみを配したものをいう。

(3) 定常状態では熱収支のバランスがとれても、ガス流量が変化したとき、そのバランスがくずれるので、燃焼反応用ガスを、改質器の端部からだけではなく、複数箇所から改質器内に

25 導入するようにすれば、定常の反応状態に回復するまでの時間を短縮することができる。

〔産業上の利用の可能性〕

本発明は以上説明したように、比較的低温で触媒活性が高く、一酸化炭素の副生成が少ないので、固体高分子型燃料電池用水素発生器として使用するのに特に適している。

請 求 の 範 囲

1. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、
5 焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒。
2. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、金属化合物
15 の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒。
3. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、
20 さらに、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担
25 持させてなることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒。
4. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれ

- れかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を水和処理し、さらに、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒。
- 5 5. 吸熱反応がメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質反応であって、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、
- 10 コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物である請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の発熱または吸熱反応用触媒。
- 15 6. 発熱反応が燃焼反応であって、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウム
- 20 ムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物である請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の発熱または吸熱反応用触媒。
7. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、
- 25 焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒

- 金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガ
ン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パ
ラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ラン
タン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウム
5 の中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持さ
せてなることを特徴とする水性ガスシフト反応用触媒。
8. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アル
ミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともい
れかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およ
10 びフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、金属化合物
の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、
金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅または銅
の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガ、ニッケル、鉄、
コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、
15 銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコ
ニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともい
ずれかの金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴と
する水性ガスシフト反応用触媒。
9. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アル
ミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともい
20 れかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およ
びフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、塩の解離度
が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、
焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒
25 金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マン
ガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パ
ラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ラン
タン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウム

の中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴とする一酸化炭素の選択酸化反応用触媒。

- 10 10. 表面に多孔質な酸化被膜を形成させたアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともい
5 ずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材を、金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、
10 コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させてなることを特徴とする一酸化炭素の選択酸化反応用触媒。

- 15 11. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に
20 浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。

12. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および
25 銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を

示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。

- 1 3. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン
5 付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させる
10 ことを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。
- 1 4. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の
15 金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材に水和処理を施し、さらに、水和処理を施した金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒作用を示す金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。
20
- 1 5. 吸熱反応がメタノールまたは炭化水素の水蒸気改質反応であって、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、
25 金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物である請求の範囲第11項、第12項、第13項または第14項記載の発熱または吸熱反

応用触媒の製造方法。

- 1 6. 発熱反応が燃焼反応であって、触媒作用を示す金属または金属酸化物が、銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物である請求の範囲第11項、第12項、第13項または第14項記載の発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。
- 10 1 7. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする水性ガスシフト反応用触媒の製造方法。
- 20 1 8. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属で

- ある銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の
- 5 少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする水性ガスシフト反応用触媒の製造方法。
19. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の
- 10 金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を塩の解離度が小さい弱電解質の金属化合物の水溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造方法。
- 15 20. アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼および銅の中の少なくともいずれかからなる板、チューブ、フィン付きチューブ、波板およびフィン付き板のいずれかの形状の金属基材の表面に多孔質な酸化被膜を形成させ、この金属基材を金属化合物の有機溶媒溶液中に浸漬し、次いで、焼成することにより、金属基材の多孔質な酸化被膜上に触媒金属である銅または銅の酸化物、並びに亜鉛、クロム、マンガン、ニッケル、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金、銀、マグネシウム、カルシウム、ランタン、
- 25

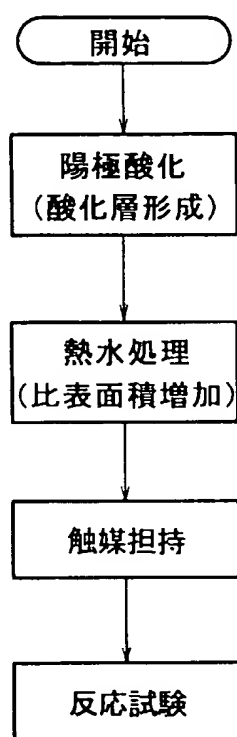
チタン、ジルコニウム、イットリウムおよびセリウムの中の少なくともいずれかの金属または金属酸化物を担持させることを特徴とする一酸化炭素の選択酸化反応用触媒の製造方法。

- 2 1. 塩の解離度が小さい弱電解質の水溶液として酢酸銅水溶液を用い、酢酸銅水溶液中に表面に多孔質な酸化被膜を形成させた金属基材を浸漬して銅触媒を担持させる際、塩基性酢酸銅の沈殿を抑制するために酢酸銅水溶液に弱酸を添加する請求の範囲第 1 1 項、第 1 3 項、第 1 5 項または第 1 6 項記載の発熱または吸熱反応用触媒の製造方法。
- 10 2 2. 隔壁の一方の面に燃焼反応用第一プレート触媒を有し、その隔壁の他方の面にガス流れ方向に一致するように水蒸気改質反応用触媒に引き続いて水性ガスシフト反応用触媒および一酸化炭素の選択酸化反応用触媒からなる第二プレート触媒を有する熱交換エレメントにおいて、第一プレート触媒と
- 15 第一プレート触媒がガス流路を形成するフィンを介して対面し、第二プレート触媒と第二プレート触媒がガス流路を形成するフィンを介して対面するように熱交換エレメントを積層したことを特徴とするプレートフィン熱交換型改質器。
- 2 3. 第一プレート触媒と第一プレート触媒の間および第二プレート触媒と第二プレート触媒との間にそれぞれガス流路を形成するために設けるフィンのピッチを、第一プレート触媒と第一プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス流路の合計断面積を小さくするように長くし、第二プレート触媒と第二プレート触媒との間に設けるフィンのピッチをガス
- 20 流路の合計断面積を大きくするように短くした請求の範囲第 2 2 項記載のプレートフィン熱交換型改質器。
- 25 2 4. 燃焼反応用触媒の担持量を水蒸気改質反応用触媒の担持量より少なくした請求の範囲第 2 2 項または第 2 3 項記載の

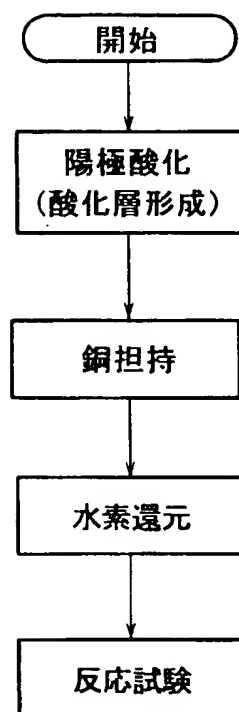
プレートフィン熱交換型改質器。

25. 貴金属系改質触媒を改質器の入口付近に配し、卑金属酸化物系改質触媒を改質器の出口側に配した請求の範囲第22項、第23項または第24項記載のプレートフィン熱交換型改質器。
26. 貴金属系改質触媒から卑金属酸化物系改質触媒にかけてこれら触媒の混合比率が徐々に変わるように傾斜配置をした請求の範囲第25項記載のプレートフィン熱交換型改質器。
27. 燃焼反応用ガスを、改質器の複数箇所から改質器に導入する請求の範囲第22項、第23項、第24項、第25項または第26項記載のプレートフィン熱交換型改質器。

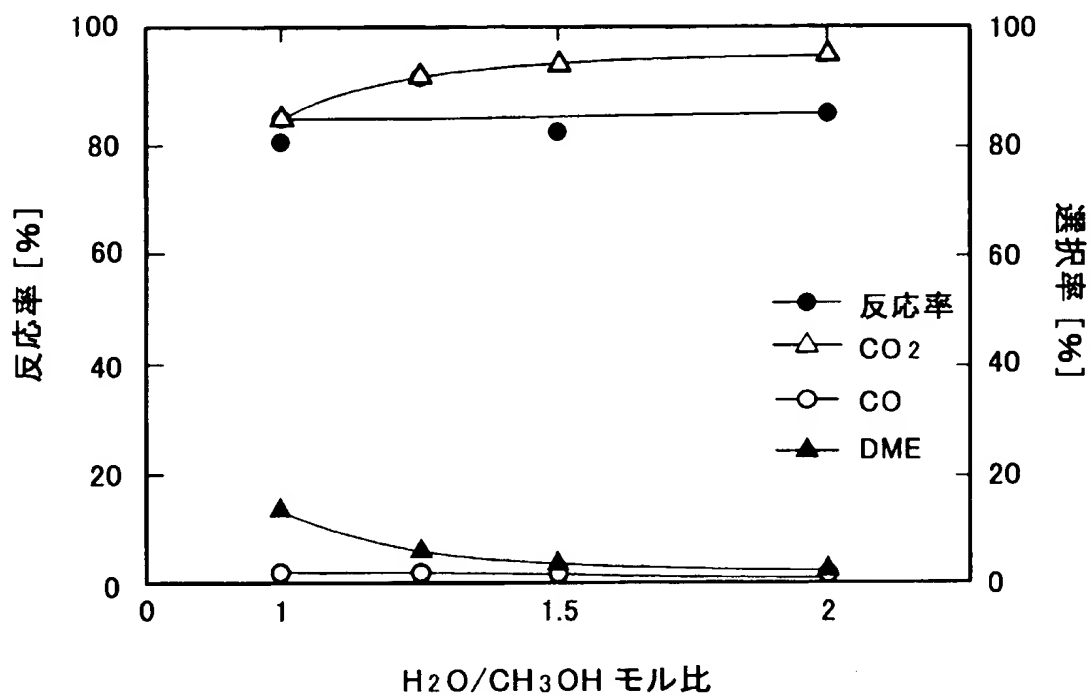
第1図



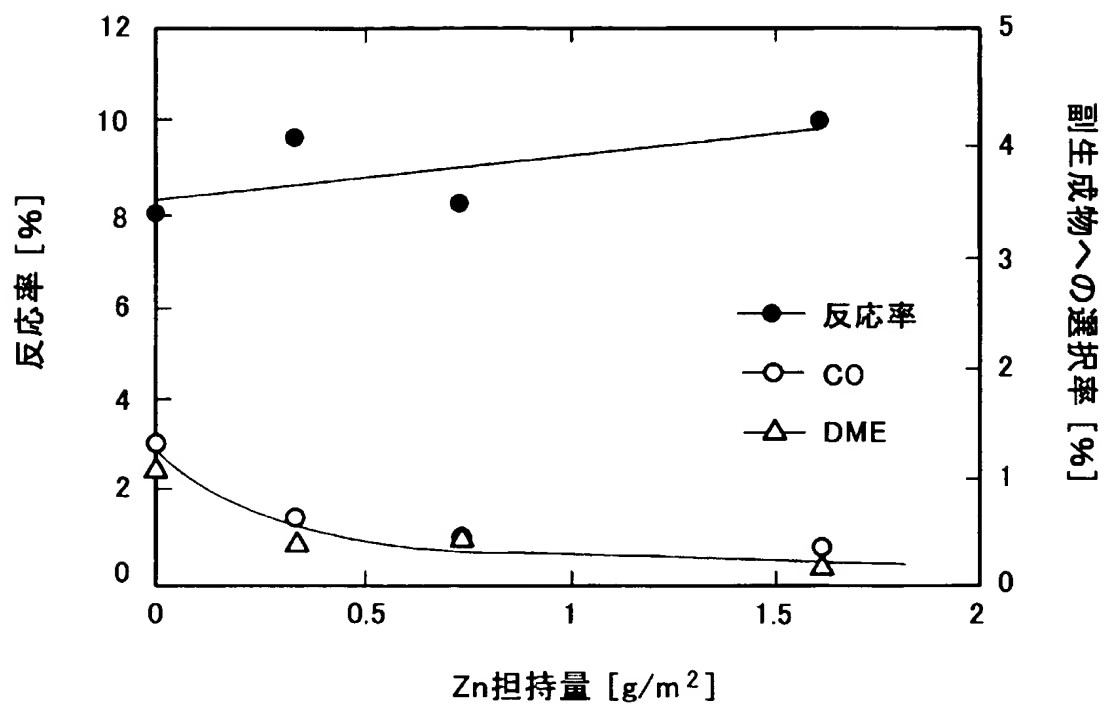
第2図



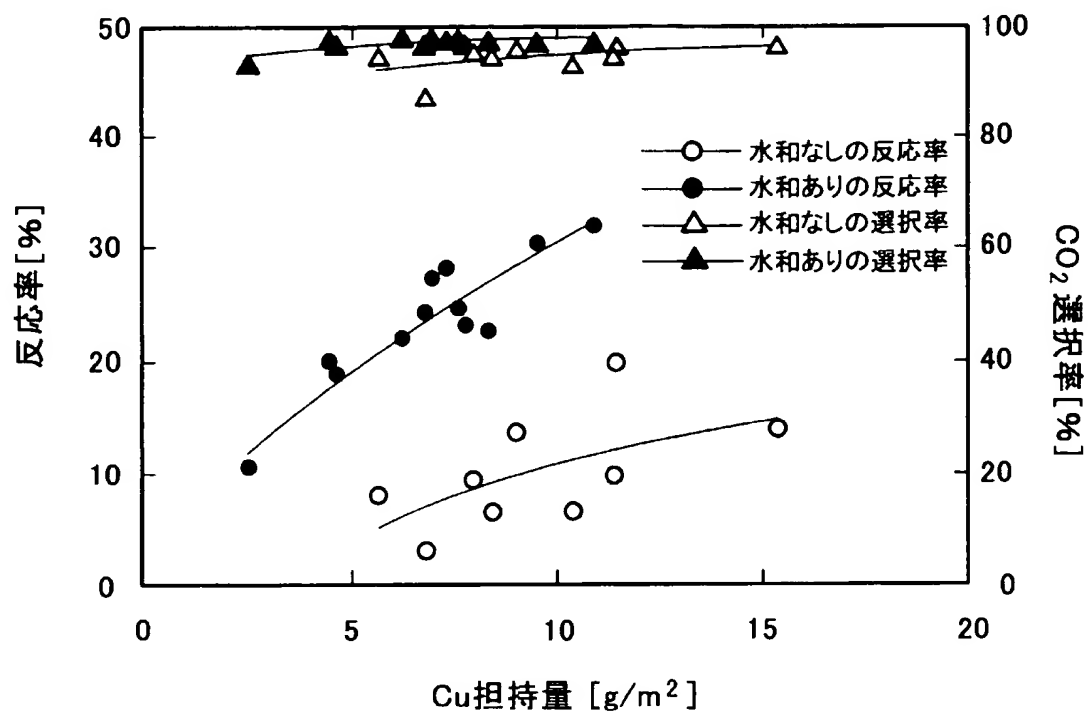
第3図



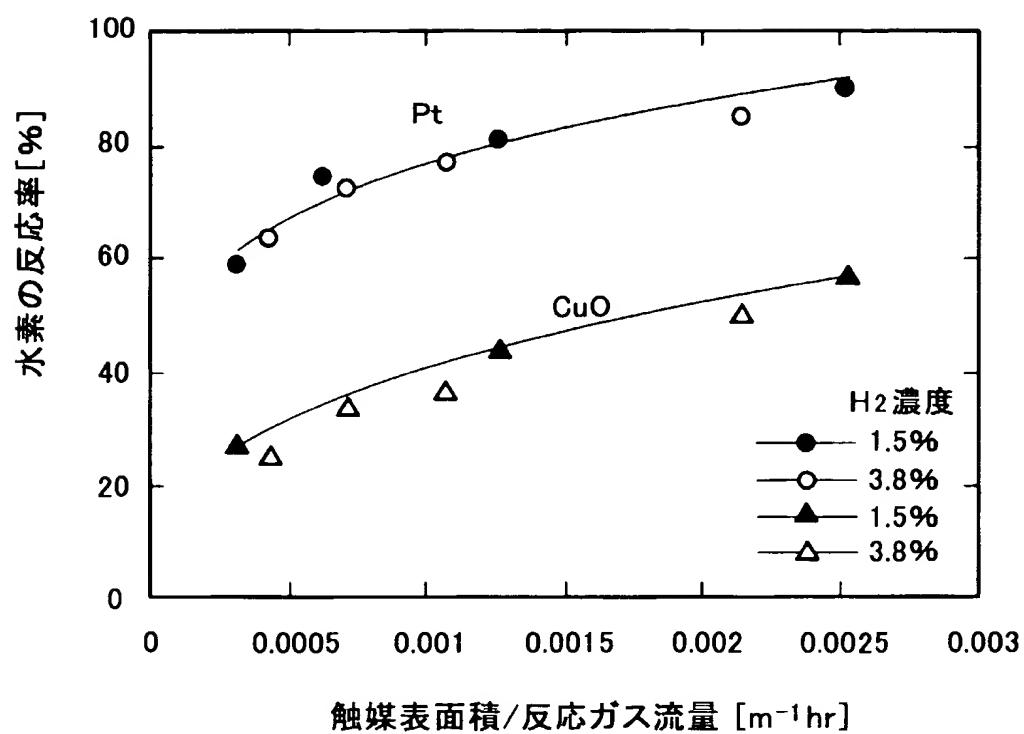
第4図



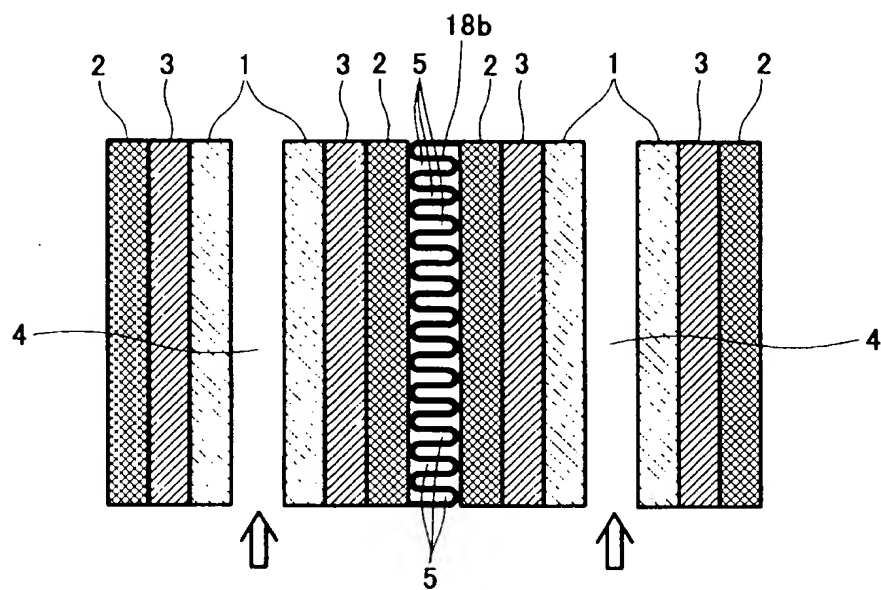
第5図



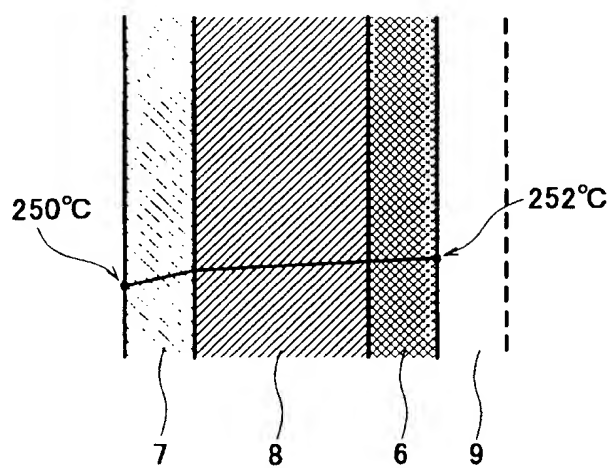
第6図



第7図

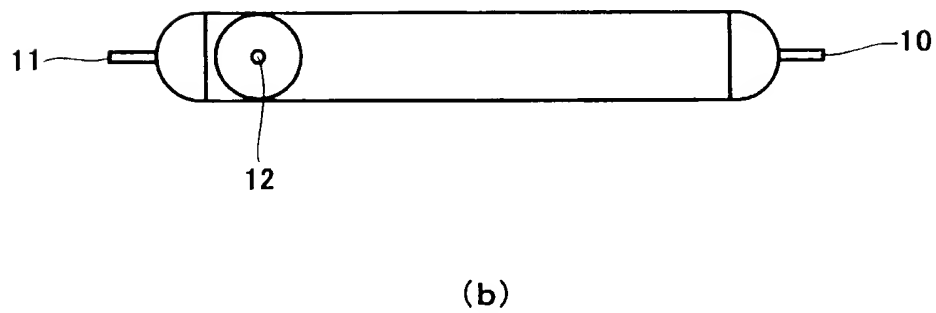
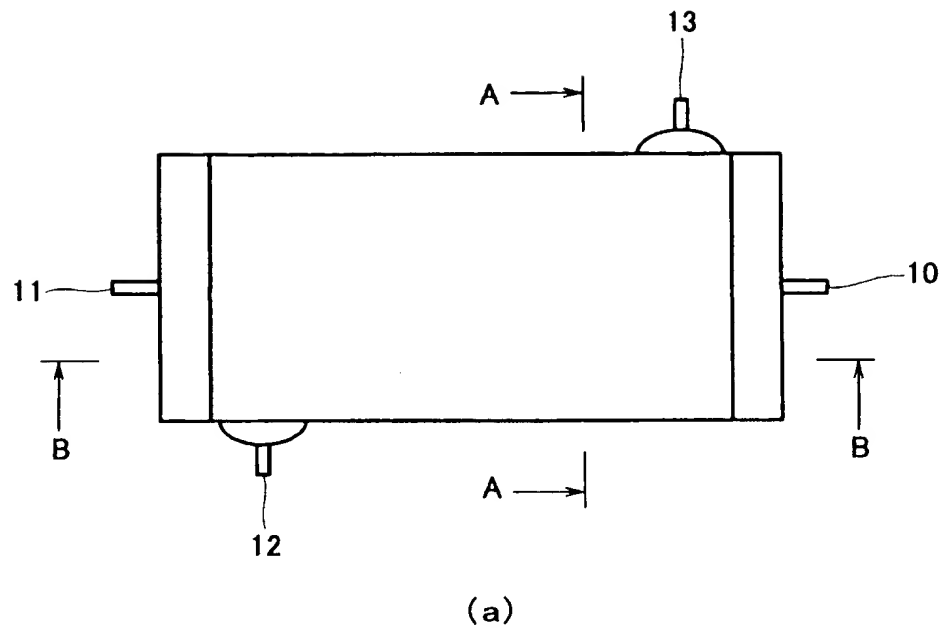


(a)

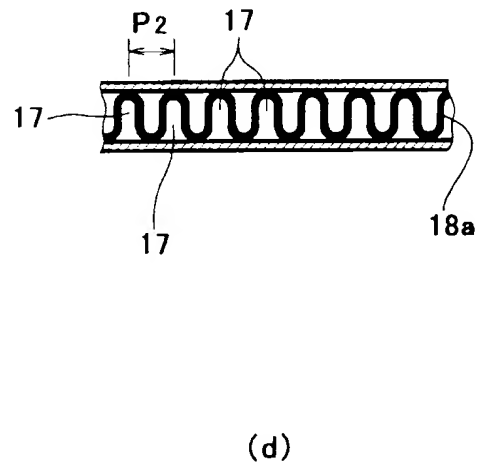
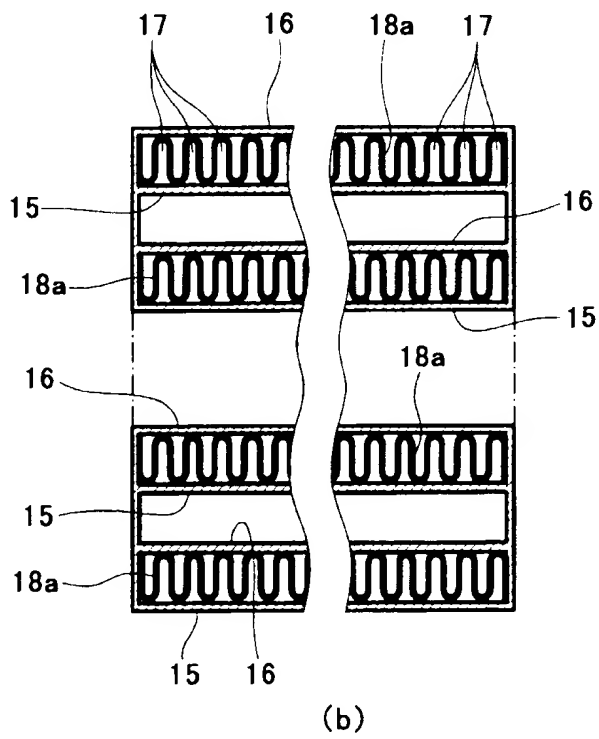
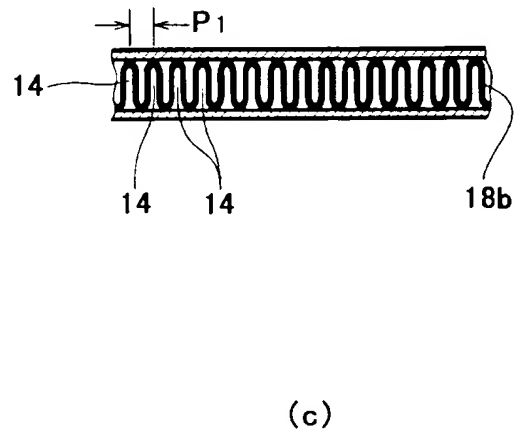
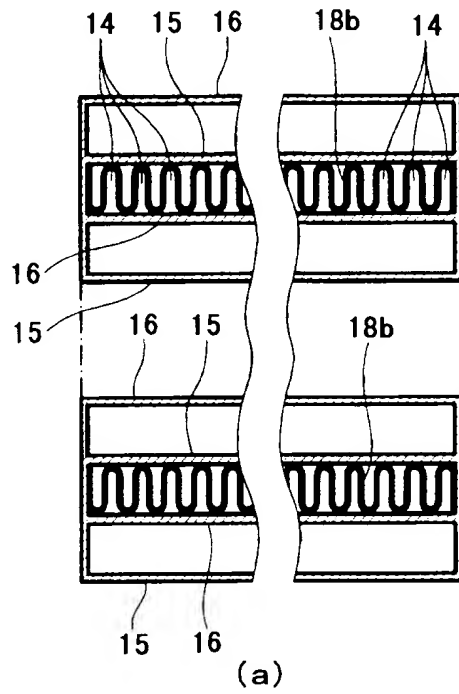


(b)

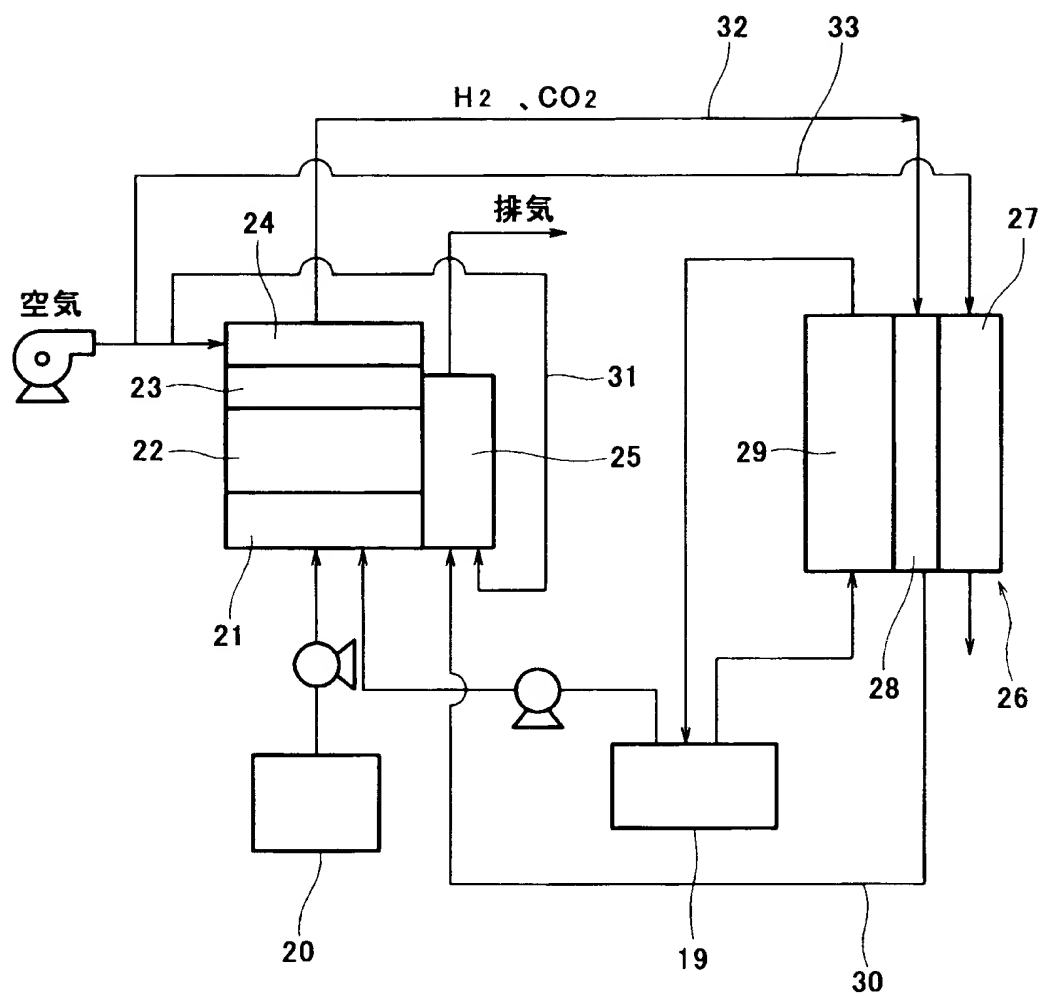
第8図



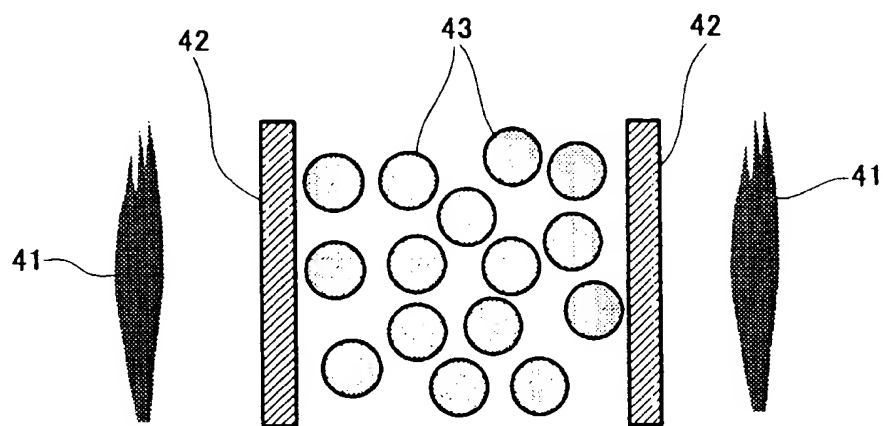
第9図



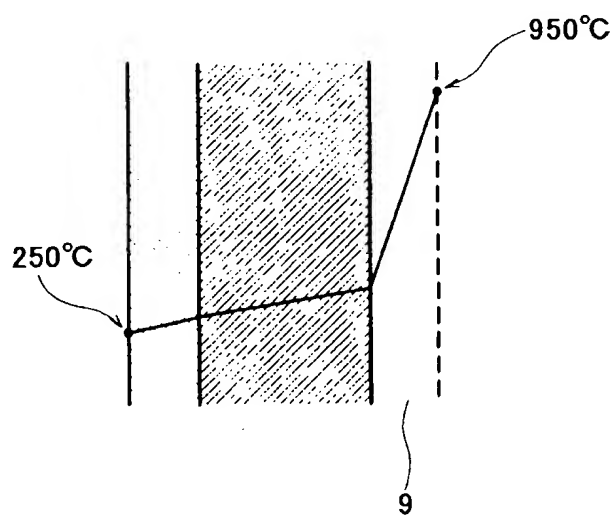
第10図



第11図



(a)



(b)

〔別 紙〕

1、7…水蒸気改質反応用プレート触媒、2、6…燃焼反応用
プレート触媒、3、8…隔壁、4、5、14、17…ガス流路、
15、16…プレート触媒、18a、18b…フィン、26…

5 燃料電池

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ B01J 23/72, 23/80, 23/745, 23/46, 37/02,
C01B 3/32, 3/38, H01M 8/06,
C10G 11/02, C10K 1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/32-48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-161053, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 11 July, 1991 (11.07.91),	1, 11
Y	Claims; description, page 2, upper right column, lines 2 to 4 & US, 5094222, A & EP, 429994, A1 & KR, 9302244, B	3, 13
X	US, 4188309, A (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER),	2, 12
Y	12 February, 1980 (12.02.80), Claims; description, Column 7, lines 40 to 48 & JP, 54-67587, A Claims; description, page 8, lower right column, line 15 to page 9, upper left column, line 2 & DE, 2745188, A & GB, 2005149, A & FR, 2405093, A	4, 14
Y	JP, 2-144154, A (Hideo KAMEYAMA), 01 June, 1990 (01.06.90), Claims; description, page 2, upper left column, lines 12 to 20 (Family: none)	3, 4, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2001 (15.02.01)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2001 (27.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-232701, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 October, 1991 (16.10.91), Claims; description, page 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 3; examples 1, 2 (Family: none)	1-21, 22-26
Y	Sahdan Houjin Nihon Kagakukai ed., "Kagaku Sousetsu No.34 Shokubai Sekkei," the 3 rd printing, Kabushiki Kaisha Gakkai Shuppan Center, 20 September, 1998 (20.09.98), pp.30-38	1-21
Y	EP, 861802, A2 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Column 24, lines 18 to 23 & JP, 10-236802, A Claims; description, page 10, Column 18, Par. No. 101 & CA, 2229948, A1	7,8,17,18, 22-26
Y	JP, 8-188783, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Claims (Family: none)	9,10,19,20
Y	JP, 9-266005, A (Toshiba Corporation), 07 October, 1997 (07.10.97), Claims; description, page 4, Column 6, Par. No. 3 (Family: none)	9,10,19,20
Y	JP, 7-126002, A (Kabushiki Kaisha Aqueous Research), 16 May, 1995 (16.05.95), entire description (Family: none)	22-26
Y	JP, 10-182102, A (Toshiba Corporation), 07 July, 1998 (07.07.98), entire description (Family: none)	22-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08234

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of claims 1 to 21 relate to "a catalyst for a exothermic reaction or an endothermic reaction and a method for preparing the catalyst, and a catalyst for a water-gas-shift reaction or a selective oxidation of carbon monoxide and a method for preparing the catalyst".

On the other hand, the subject matters of claims 22 to 27 relate to "a plate-fin heat exchange type reformer having a catalyst for burning reaction, a catalyst for a steam reforming reaction, a catalyst for a water-gas-shift reaction and a catalyst for a selective oxidation of carbon monoxide".

In the above claims, there is no description that each catalyst described in claims 22 to 27 is a catalyst according to any of claims 1 to 21. Therefore, there is no technical relationship between these inventions involving one or more of the same or corresponding technical features, and thus these inventions are not so linked as to form a single inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J 23/72, 23/80, 23/745, 23/46, 37/02,
C01B 3/32, 3/38, H01M 8/06,
C10G 11/02, C10K 1/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/32-48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-161053, A(松下電器産業株式会社)11.7月.1991(11.07.91), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右上欄第2~4行&US, 5094	1, 11
Y	222, A&EP, 429994, A1&KR, 9302244, B	3, 13
X	US, 4188309, A(DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER)12.2月.1980(12.02.80), 特許請求	2, 12
Y	の範囲, 明細書第7欄第40-48行&JP, 54-67587, A, 特許請求の 範囲, 明細書第8頁右下欄第15行-第9頁左上欄第2行&DE, 27451 88, A&GB, 2005149, A&FR, 2405093, A	4, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.02.01

国際調査報告の発送日

27.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-144154, A(亀山 秀雄)1.6月.1990(01.06.90), 特許請求の範囲, 明細書第2頁左上欄第12~20行(ファミリーなし)	3, 4, 13, 14
Y	JP, 3-232701, A(三菱重工業株式会社)16.10月.1991(16.10.91), 特許請求の範囲, 明細書第3頁左上欄第12行~右上欄第3行, 実施例1, 2(ファミリーなし)	1-21, 22-26
Y	社団法人日本化学会編「化学総説No. 34触媒設計」第3刷, 株式会社学会出版センター, 20.9月.1998(20.09.98), p. 30-38	1-21
Y	EP, 861802, A2(MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA)2.9月.1998(02.09.98), 特許請求の範囲, 第24欄第18-23行&JP, 10-236802, A, 特許請求の範囲, 明細書第10頁第18欄第101段落&CA, 2229948, A1	7, 8, 17, 18, 22-26
Y	JP, 8-188783, A(松下電器産業株式会社)23.7月.1996(23.07.96), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	9, 10, 19, 20
Y	JP, 9-266005, A(株式会社東芝)7.10月.1997(07.10.97), 特許請求の範囲, 明細書第4頁第6欄第3段落(ファミリーなし)	9, 10, 19, 20
Y	JP, 7-126002, A(株式会社エクス・リサーチ)16.5月.1995(16.05.95), 明細書全文(ファミリーなし)	22-26
Y	JP, 10-182102, A(株式会社東芝)7.7月.1998(07.07.98), 明細書全文(ファミリーなし)	22-26

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-21は「発熱または吸熱反应用触媒及びその製造方法及び水性ガスシフト反应用触媒又は一酸化炭素の選択酸化反应用触媒及びその製造方法」に関するものである。

一方、請求の範囲22-27は「燃焼反应用触媒と、水蒸気改質反应用触媒、水性ガスシフト反应用触媒及び一酸化炭素の選択酸化反应用触媒を備えたプレートフィン熱交換型改質器」に関するものである。

ここで、請求の範囲22-27に記載された各触媒は、請求の範囲1-21に記載された触媒であることは記載されていない。したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。